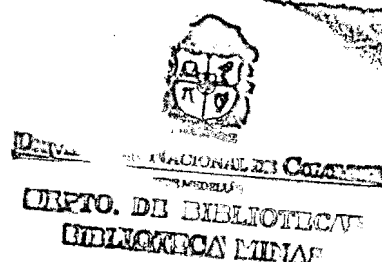


UNA NUEVA ECUACIÓN DE CORRECCIÓN DEL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LOS HIDROCARBUROS C_1 A C_8 LÍQUIDOS

BIBIAN ALONSO HOYOS M.

Trabajo presentado como requisito para pasar a la categoría de
PROFESOR ASOCIADO



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MEDELLÍN
FACULTAD DE MINAS
Medellín, febrero de 2003**



I
547.01
H69

TABLA DE CONTENIDO

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. CÁLCULO DEL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LÍQUIDOS	3
2.1 ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS	3
2.2. ESTUDIO COMPARATIVO	7
3. CORRECCIONES AL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LÍQUIDOS.	14
3.1. LA CORRECCIÓN DE PENELOUX .	14
3.2. LA NUEVA ECUACIÓN DE CORRECCIÓN.	17
3.3. APLICACIÓN A LÍQUIDOS COMPRIMIDOS Y A OTRAS SUSTANCIAS	22
4. CONCLUSIONES	27
5. REFERENCIAS	29

LIBRERIA
BIBLIOTECAS Y SU IVA

NOMENCLATURA

a_c	= Parámetro de energía atractiva crítica
a_1, a_2, a_3	= Coeficientes de la forma polinomial de la ecuación de estado cúbica
A, B	= Parámetros reducidos en las E.E.C.
B	= Parámetro de las E.E.C.
C	= Corrección para el volumen específico de líquidos
C_1, C_2	= Coeficientes de corrección del volumen específico de líquidos.
k_1, k_2	= Parámetros de las E.E.C.
m	= Pendiente de la función α
P	= Presión
R	= Constante particular del gas ideal
T	= Temperatura
v	= Volumen específico
Z	= Factor de Compresibilidad

Letras griegas

α	= Función de atracción en las E.E.C.
ω	= Factor Acéntrico.
Ω_a, Ω_b	= Parámetros en las E.E.C.

Subíndices

C	= Punto crítico.
Corr	= Valor corregido.
PEN	= Peneloux y col.
PR	= Valor obtenido con la ecuación de Peng-Robinson.
r	= Valor de la propiedad reducida.
RA	= Rackett.
SRK	= Valor obtenido con la ecuación Soave-Redlich-Kwong

Abreviaturas

E.E.C.	= Ecuación de estado cúbica
desv.	= Desviación.
P-R	= Peng – Robinsón
R-K	= Redlich – Kwong
S-R-K	= Soave – Redlich – Kwong
VdW	= Van der Waals
V-P-T	= Valderrama – Patel – Teja.

RESUMEN

En este trabajo se presenta inicialmente una revisión bibliográfica de los cambios que se han producido en los últimos años en las ecuaciones de estado cúbicas de más amplia aceptación, se discuten algunos aspectos numéricos relacionados con la solución de las ecuaciones de estado cúbicas y se hace un estudio comparativo del cálculo del volumen específico de hidrocarburos líquidos puros por medio de cinco ecuaciones: Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson y Valderrama-Patel-Teja. Este estudio muestra las ventajas (para las sustancias y condiciones termodinámicas analizadas) de la ecuación de Peng-Robinson sobre las otras ecuaciones.

Se propone además, una nueva ecuación generalizada de corrección del volumen específico de hidrocarburos líquidos puros que se puede utilizar en un intervalo amplio de temperaturas y que no requiere parámetros adicionales para cada sustancia. La ecuación se desarrolló para los hidrocarburos normales del metano al octano y se analizan los resultados obtenidos cuando se aplica a otras sustancias. Se compara también la nueva ecuación de corrección con la propuesta por Peneloux y otros (1982) resultando, en todos los casos, un mejor desempeño de la ecuación propuesta en este trabajo.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se han publicado una gran cantidad de artículos relacionados con el cálculo de propiedades de sustancias utilizando ecuaciones de estado cúbicas, pero sólo una pequeña fracción de esos artículos está dedicada al cálculo del volumen específico (o densidad). Esto se debe en gran parte a que cuando se publicó el trabajo de Soave (1972) se encontró que el uso de la ecuación de estado cúbica (E.E.C) que él había desarrollado produce errores de hasta el 38% en el cálculo del volumen específico de hidrocarburos líquidos. En ese mismo año, apareció publicado un artículo de Spencer y Danner en el cual utilizaban una ecuación modificada de Rackett, desarrollada únicamente para el volumen específico de líquidos saturados, y con la cual se obtienen errores del 1% aproximadamente. A partir de ese momento, las E.E.C. fueron prácticamente desechadas para el cálculo del volumen específico de líquidos y el uso de la ecuación modificada de Rackett se extendió ampliamente. Infortunadamente la ecuación modificada de Rackett es útil únicamente para líquidos saturados en la región alejada del punto crítico (temperaturas reducidas menores que 0.6).

Posteriormente, Hankinson y Thomsom en 1979 desarrollaron un procedimiento llamado modelo COSTALD. Este modelo se puede usar para predecir el volumen específico de líquidos puros con una desviación relativamente baja ($< 5\%$) pero no es aplicable a temperaturas cercanas al punto crítico.

Después del trabajo de Soave han aparecido innumerables E.E.C. nuevas pero indudablemente la ecuación de Peng – Robinson (1976) es la que ha ganado mayor aceptación, especialmente desde que Peneloux y otros (1982) realizaron un estudio comparativo en el cual calculan la densidad del líquido para 233 sustancias y reportan una desviación promedio del 5.2% cuando se utiliza la ecuación de Peng-Robinson.

En el trabajo de Peneloux y otros., se propone también una corrección para el volumen específico que se debe usar en unión con la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972). Esta corrección es particular para cada sustancia e independiente de la temperatura. En ese mismo trabajo, intentaron generalizar las constantes utilizadas en la ecuación de corrección por medio del factor de compresibilidad de Rackett. Para el caso de los hidrocarburos, este procedimiento funciona razonablemente bien para temperaturas alejadas del punto crítico (con desviaciones menores al 5%) y comienza a fallar para temperaturas reducidas mayores que 0.65 (como se muestra más adelante) debido principalmente a que las desviaciones obtenidas con la ecuación SRK se incrementan sustancialmente con la temperatura.

En esa misma tendencia, Watson y otros (1986) presentaron una ecuación de corrección del volumen específico de líquidos para la ecuación de Peng-Robinson (PR) como una función exponencial de la temperatura, pero sólo se debe utilizar en la región cercana al punto crítico ($T_r > 0.95$).

Otra ecuación de estado que merece atención es la modificación de Valderrama (1990, 1991) a la ecuación de Patel-Teja (1982) (la que en adelante se llamará ecuación V-P-T). La ecuación de Patel-Teja se desarrolló de tal manera que se minimizaran las desviaciones en las densidades de líquido saturado de 38 sustancias no polares, pero requiere de dos parámetros adicionales para cada sustancia y resolver una ecuación cúbica adicional para uno de esos parámetros. La modificación propuesta por Valderrama busca generalizar la ecuación de Patel-Teja mediante el uso del factor de compresibilidad crítico (Z_c) y eliminar la necesidad de resolver cualquier ecuación adicional (Valderrama y Cisternas, 1987 presentan una discusión detallada de las ventajas y desventajas de usar Z_c como un parámetro para generalizar ecuaciones de estado). En resumen, según el trabajo de Valderrama, la ecuación V-P-T puede ser empleada para calcular las propiedades de sustancias polares o no polares con la utilización de Z_c para cada sustancia (en contraposición la ecuación de Peng-Robinson se desarrolló considerando $Z_c = 0.307$ para todas las sustancias). Aunque se han presentado estudios con el cálculo de entalpía y entropía con la ecuación V-P-T (Valderrama y Rojas, 1992; Valderrama y De la Puente, 1992) no se conoce ningún estudio sistemático sobre el cálculo de volumen específico de líquidos con esa ecuación.

En años recientes, se han publicado E.E.C. que para el cálculo del volumen específico de líquidos funcionan bien en el intervalo que va desde el punto triple hasta el punto crítico con desviaciones globales de alrededor de 0.7 % pero estas ecuaciones requieren adicionalmente, para cada sustancia, dos parámetros (Mathias y otros, 1989) o tres parámetros (Stryek y Vera, 1986; Proust y Vera, 1989; Zabaloy y Vera, 1996; Monnery y otros, 1998) y con los cuales la complejidad de cálculo hace que desaparezca la ventaja que hasta ahora han mantenido de las E.E.C. sobre otras ecuaciones de estado: requerir pocos parámetros para cada sustancia y tener relativamente baja complejidad de cálculo.

Este trabajo tiene por objeto realizar un estudio comparativo de los resultados que las E.E.C. de Van der Waals (VdW), Redlich-Kwong (R-K), la modificación de Soave (S-R-K), la ecuación de Peng-Robinson (P-R) y la modificación de Valderrama a la ecuación de Patel-Teja (V-P-T) producen cuando se calculan volúmenes de líquidos puros. Se propone, además, una nueva ecuación de corrección para calcular el volumen específico de hidrocarburos líquidos, que no requiera parámetros adicionales para cada sustancia y que se pueda aplicar en intervalos de temperatura amplios y estudiar los resultados que esta nueva ecuación produce cuando se aplica a otras sustancias.

Para hacer el estudio comparativo se han seleccionado once sustancias: los hidrocarburos normales desde el metano al octano, nitrógeno, oxígeno y el agua. La escogencia de estas sustancias se debe (con la excepción del agua) a que las E.E.C. analizadas se desarrollaron principalmente para sustancias no polares y en particular, las cuatro primeras E.E.C. mencionadas se desarrollaron para el cálculo de propiedades de hidrocarburos. La inclusión del agua en esta comparación se debe a su amplio uso en la industria química.

El análisis comparativo que se presenta no pretende ser exhaustivo y es claro que las conclusiones que se puedan derivar estarán restringidas a las sustancias y condiciones termodinámicas estudiadas.

2. CÁLCULO DEL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LÍQUIDOS

En este capítulo se presenta la descripción de las ecuaciones de estado cúbicas consideradas en este trabajo, se discuten brevemente algunos aspectos numéricos relacionados con la solución de las ecuaciones y se presenta un estudio comparativo de las desviaciones que se producen cuando se calcula el volumen específico del líquido de las sustancias seleccionadas.

2.1 ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Las ecuaciones de estado cúbicas (E.E.C) se pueden representar en forma general (Schmidt y Wenzel, 1980) como:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha}{v^2 + k_1 b v + k_2 b^2} \quad (1)$$

En la cual α es la función de atracción que depende de la temperatura reducida y los parámetros a_c y b están dados por:

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

Los valores de Ω_a , Ω_b , k_1 , k_2 y α varían según la ecuación de estado que se utilice. En particular, para la ecuación V-P-T:

$$\Omega_a = 0.66121 - 0.76105 * Z_c \quad (4)$$

$$\Omega_b = 0.02207 + 0.20868 * Z_c \quad (5)$$

$$k_1 = \frac{0.57765 - 1.8708 * Z_c}{\Omega_b} + 1 \quad (6)$$

$$k_2 = \frac{1.8708 * Z_c - 0.57765}{\Omega_b} \quad (7)$$

Durante los últimos años, las modificaciones más importantes a la ecuación 1 se han enfocado en plantear nuevas formas para la función de atracción α : la ecuación VdW se emplea con $\alpha = 1$, para la ecuación R-K se utiliza $\alpha = 1/(T_r)^{0.5}$. Soave introdujo un cambio significativo cuando observó que para muchos componentes una grafica de $\alpha^{0.5}$ contra $T_r^{0.5}$ produce líneas rectas y propuso

$$\alpha^{0.5} = [1 + m(1 - T_r^{0.5})] \quad (8)$$

con

$$m = 0.480 + 1.574\omega + 0.176\omega^2 \quad (9)$$

En la cual ω es el factor acéntrico.

Para las ecuaciones P-R y V-P-T se utiliza la ecuación 8 para α pero la ecuación P-R requiere que

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (10)$$

y para la ecuación V-P-T

$$m = 0.46283 + 3.58230(\omega * Z_c) + 8.1941(\omega * Z_c)^2 \quad (11)$$

Zabaloy y Vera (1998) mostraron que formas más complejas de la función α (o de m) no introducen mejoras significativas en el cálculo del volumen específico de líquidos.

La tabla 1 muestra un resumen de los parámetros que se deben utilizar con las ecuaciones de estado consideradas en este trabajo.

Tabla 1. Resumen de los parámetros para las ecuaciones de estado consideradas.

Ecuación	k_1	k_2	Ω_a	Ω_b	α	m
VdW	0	0	0.421875	0.12500	1	0
R-K	1	0	0.427470	0.08664	$1/(T_r)^{0.5}$	0
S-R-K	1	0	0.427470	0.08664	Ec. 8	Ec. 9
P-R	2	-1	0.457240	0.07780	Ec. 8	Ec. 10
V-P-T	Ec. 6	Ec. 7	Ec. 4	Ec. 5	Ec. 8	Ec. 11

La ecuación 1 se puede transformar para producir

$$Z^3 + a_1 Z^2 + a_2 Z + a_3 = 0 \quad (12)$$

en la cual el factor de compresibilidad esta definido como:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (13)$$

y

$$\begin{aligned} a_1 &= B(k_1 - 1) - 1 \\ a_2 &= B^2(k_2 - k_1) - k_1 B + A \\ a_3 &= -B(k_2 B^2 + k_2 B + A) \end{aligned} \quad (14)$$

con

$$A = \frac{a_c P \alpha}{R^2 T^2} \quad (15)$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

La ecuación 12 tiene tres raíces y se puede resolver por métodos iterativos o por métodos directos.

Se han propuesto varios métodos iterativos para resolver la ecuación 12 (Sonntag y Van Wylen, 1991) pero algunos de ellos presentan problemas de convergencia especialmente con las ecuaciones P-R y V-P-T. Un método iterativo que funciona bien con las ecuaciones aquí estudiadas es el método de Bairstow (Monton y otros, 1986) el cual encuentra las raíces de la ecuación 12 en forma ascendente y por lo tanto se facilita el logro de la convergencia. Sin embargo, las pruebas preliminares realizadas con el método de Bairstow mostraron problemas debido a la baja velocidad de convergencia en las cercanías del punto crítico para todas las ecuaciones de estado consideradas.

Entre los métodos directos para resolver la ecuación 12 se destaca el método de Soave (1986) y los derivados de este (los trabajos de Zabaloy y Vera, 1998 y Zabaloy y Bringnole, 1998). Este método consiste en establecer relaciones "universales" entre variables adimensionales para los componentes puros en la fase saturada. Sin embargo, el problema radica en que estas relaciones "universales" dependen de la E.E.C que se emplee, lo cual hace que el método resulte poco versátil cuando se desea hacer un estudio comparativo entre ecuaciones de estado.

Una forma de resolver estos inconvenientes es emplear la solución analítica para ecuaciones de tercer grado según la cual las tres raíces de la ecuación 12 son:

$$\begin{aligned}
Z_1 &= S + U - a_1/3 \\
Z_2 &= -1/2(S + U) - a_1/3 + i\sqrt{3}/2(S - U) \\
Z_3 &= -1/2(S + U) - a_1/3 - i\sqrt{3}/2(S - U)
\end{aligned} \tag{16}$$

En la cual $i = (-1)^{1/2}$ y los parámetros S y U se calculan mediante

$$\begin{aligned}
S &= \left[M + R^{1/2} \right]^{1/3} \\
U &= \left[M - R^{1/2} \right]^{1/3}
\end{aligned} \tag{17}$$

con

$$R = Q^3 + M^2 \tag{18}$$

$$Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9} \tag{19}$$

$$M = \frac{27a_3 - 9a_1a_2 + 2a_1^3}{54} \tag{20}$$

Si $R > 0$ habrá una raíz real y dos raíces conjugadas complejas; si $R=0$ hay tres raíces reales, de las cuales, al menos dos son iguales; si $R<0$ hay tres raíces reales distintas.

Si $R<0$, las formulas anteriores no son prácticas. En ese caso las raíces de la ecuación 12 están dadas por:

$$Z_k = -a_1/3 \pm 2\sqrt{-Q} \cos \left[\left(\phi/3 \right) + \frac{2\pi}{3}k \right], k = 0,1,2 \tag{21}$$

en la cual

$$\phi = \cos^{-1} \sqrt{-\frac{M^2}{Q^3}} \tag{22}$$

en la ecuación 21 se aplica el signo positivo si $M>0$ y el negativo, si $M<0$

En la región de dos fases en equilibrio las ecuaciones 21 y 22 producen tres raíces reales, la raíz mayor corresponde al factor de compresibilidad del vapor y la raíz más pequeña corresponde al del líquido.

2.2. ESTUDIO COMPARATIVO

En este estudio se comparan los resultados del cálculo del volumen específico de líquido saturado para once sustancias a diferentes temperaturas, utilizando las E.E.C. mostradas en la tabla 1. Para cada sustancia se consideraron 30 puntos igualmente espaciados dentro de cada intervalo de temperatura analizado y cada ecuación se resolvió de tal manera que reprodujera exactamente el valor de la presión de vapor en esos puntos. Las sustancias escogidas, el intervalo de temperaturas estudiado y las propiedades requeridas para las ecuaciones de estado se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Sustancias Seleccionadas, Intervalos de temperatura reducida analizado y parámetros de las ecuaciones de estado cúbicas.

Sustancia	Intervalo de T_r	Peso molecular	T_c (K)	P_c (MPa)	Z_c	ω
1) Metano	0.478-0.997	16.043	190.55	4.703	0.288	0.011
2) Etano	0.436-0.982	30.070	305.43	4.937	0.285	0.098
3) Propano	0.495-0.984	44.097	369.80	4.245	0.281	0.152
4) Butano	0.627-0.993	58.124	425.20	3.799	0.274	0.193
5) Pentano	0.638-0.981	72.151	469.60	3.374	0.262	0.251
6) Hexano	0.525-0.985	86.178	507.40	2.969	0.260	0.296
7) Heptano	0.545-0.987	100.205	540.20	2.736	0.263	0.351
8) Octano	0.488-0.976	114.232	568.80	2.482	0.259	0.394
9) O ₂	0.452-1.000	31.999	154.77	5.080	0.288	0.021
10) N ₂	0.500-1.000	28.013	126.20	3.394	0.290	0.040
11) Agua	0.422-1.000	18.015	647.29	2.209	0.235	0.344

Los datos que sirvieron como comparación para el cálculo de las desviaciones de los hidrocarburos (sustancias 1 a 8) se tomaron del trabajo de Starling (1973) el cual presenta una base de datos experimentales y utiliza una interpolación con la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR) en aquellos puntos para los cuales el dato experimental no está disponible. Los datos del oxígeno, nitrógeno y agua son los reportados en el Perry (1994).

La comparación de los resultados se puede apreciar en las graficas 1 a 11 en las que se muestra el porcentaje de desviación en el volumen específico de líquido saturado ($\%desv = |(V_{ecuación} - V_{base\ datos})| * 100 / V_{base\ datos}$) en función de la temperatura reducida.

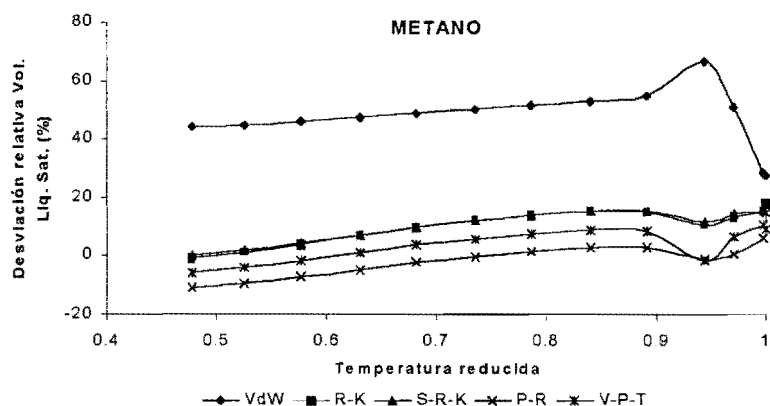


Figura 1. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el metano.

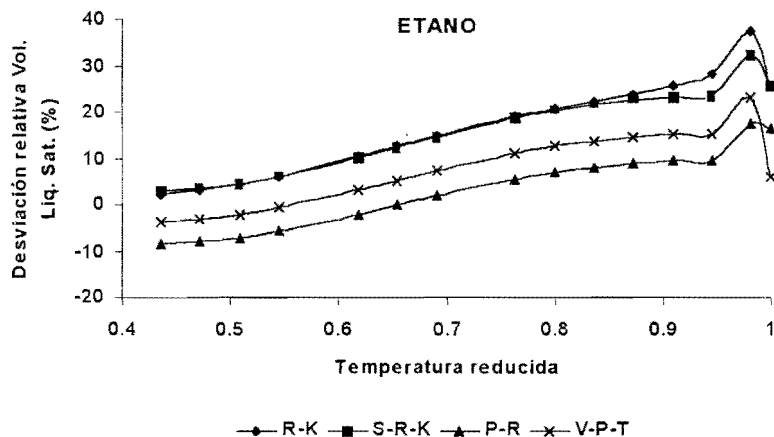


Figura 2. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado para el etano.

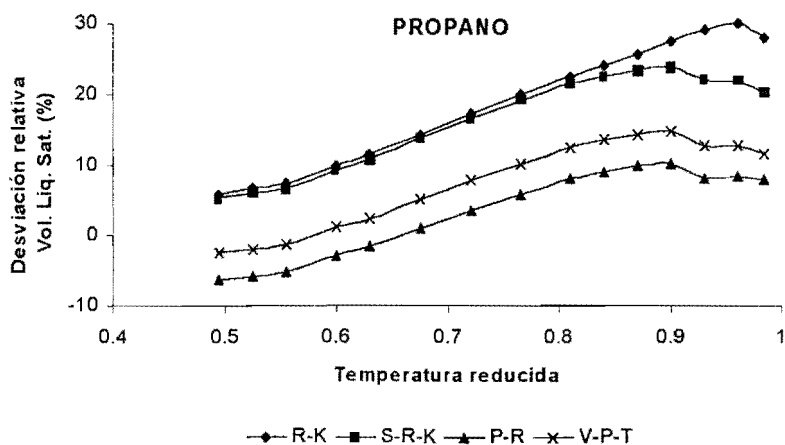


Figura 3. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del propano.

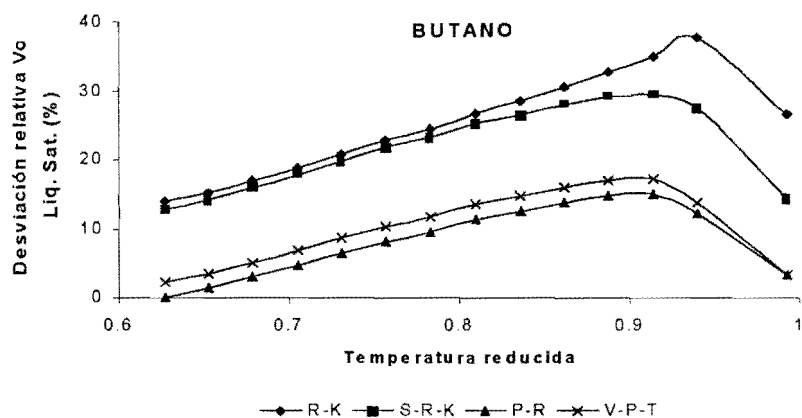


Figura 4. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del butano.

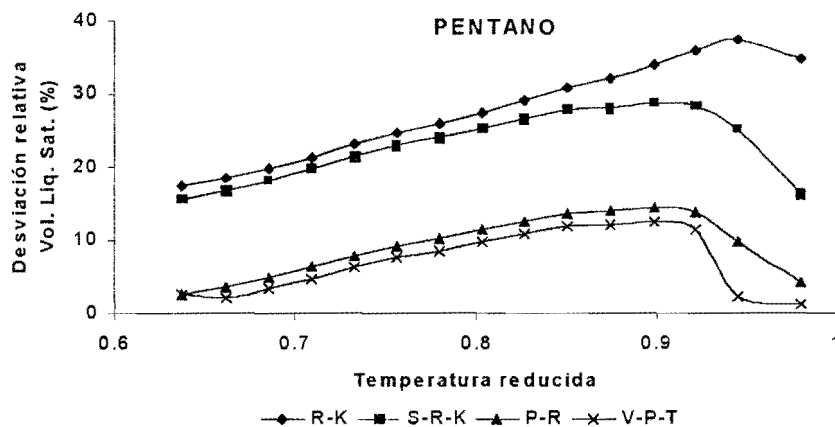


Figura 5. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del pentano.

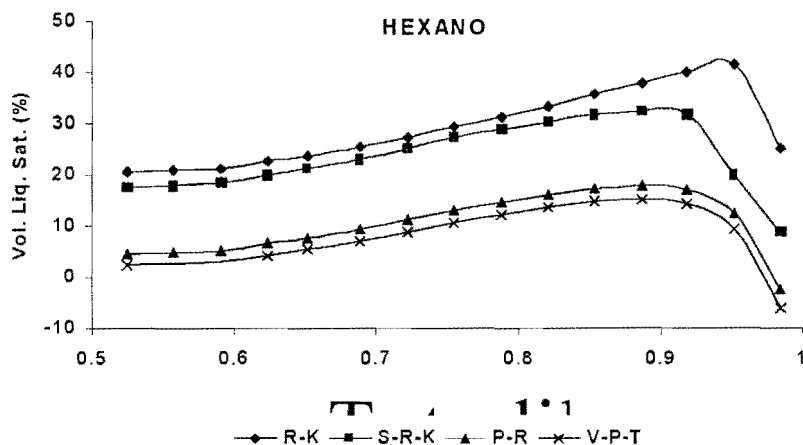


Figura 6. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del hexano.

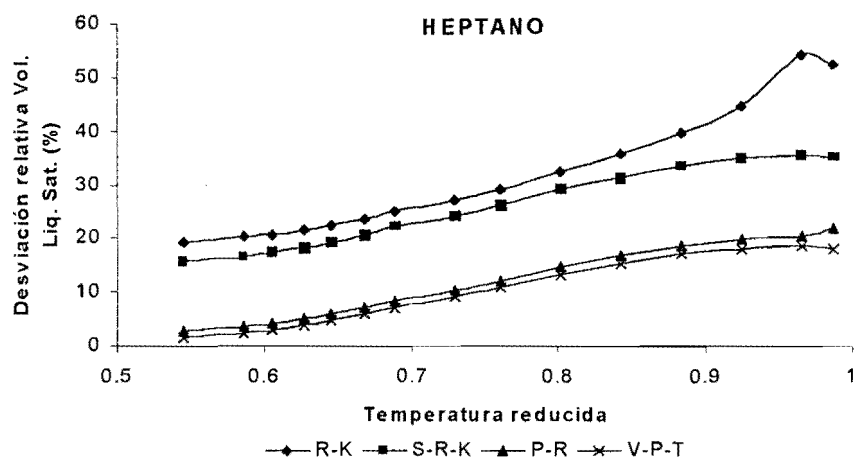


Figura 7. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del heptano.

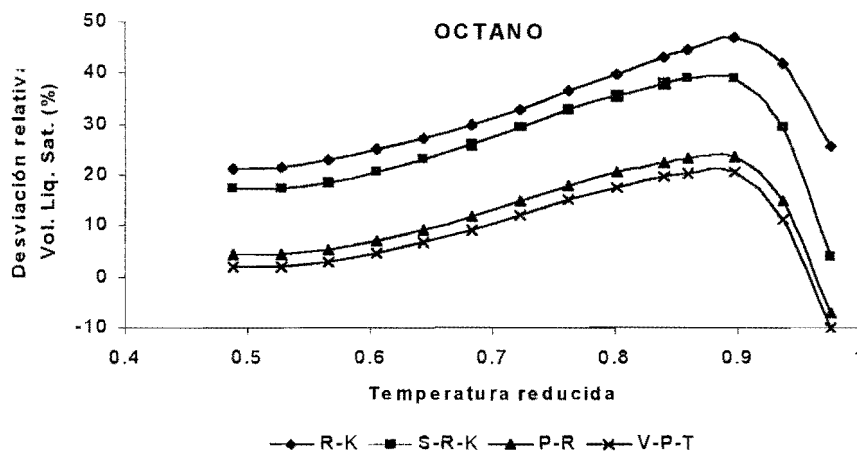


Figura 8. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del octano.

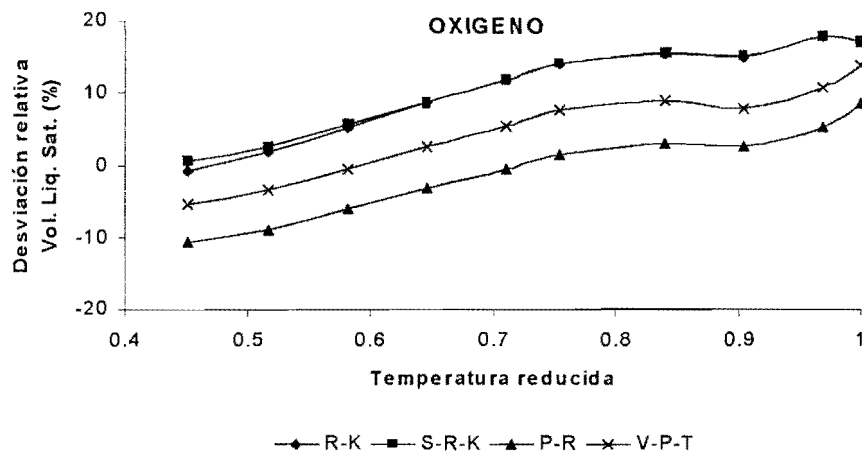


Figura 9. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del oxígeno.

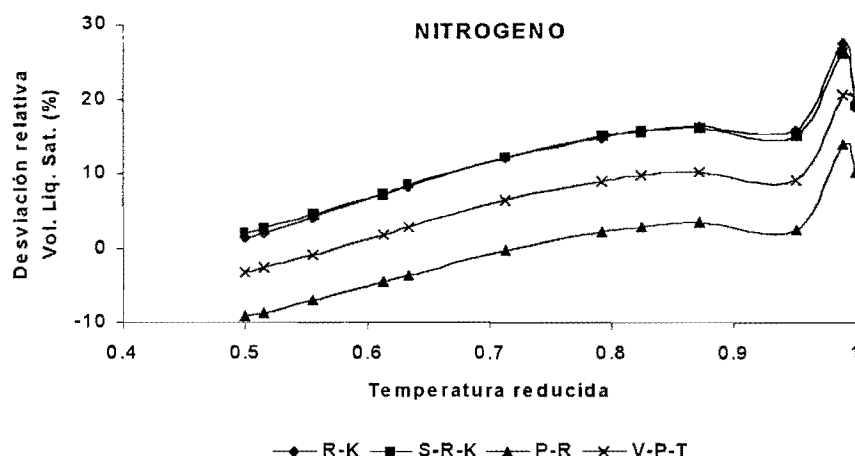


Figura 10. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del nitrógeno.

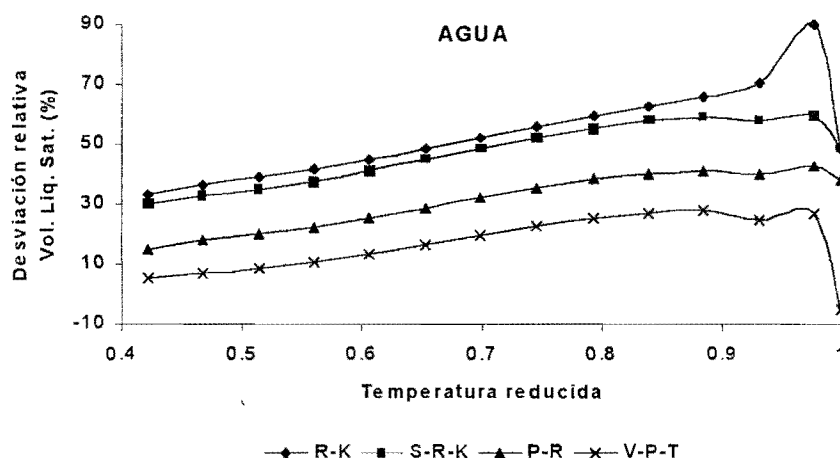


Figura 11. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del agua.

La tabla 3 muestra el promedio del valor absoluto de las desviaciones relativas en el cálculo del volumen específico del líquido saturado con respecto al valor reportado en la literatura (el valor entre paréntesis corresponde a la desviación relativa máxima).

En las figuras 2 a 11 (en las cuales no está dibujada la ecuación de VdW) y en la tabla 3 se aprecia claramente que la ecuación S-R-K no presenta una mejora significativa en los resultados con respecto a la ecuación R-K para las sustancias más livianas y sólo es apreciablemente superior en la región cercana al punto crítico de los hidrocarburos más pesados. Se puede también ver que la ecuación P-R arroja los mejores resultados para las sustancias livianas (incluidos el nitrógeno y el oxígeno). Para las sustancias más pesadas (desde el pentano al octano) la ecuación V-P-T es levemente superior a la ecuación P-R como se aprecia en las figuras 5 a 8.

Tabla 3. Desviaciones relativas promedio y máxima en el volumen específico de líquidos saturados obtenidos con las E.E.C. ($\% \text{ desv.} = |(v_{\text{ecuación}} - v_{\text{base datos}})| * 100 / v_{\text{base datos}}$, los valores entre paréntesis son de porcentaje máximo de desviación y el orden de las sustancias corresponde al mismo de la tabla 2).

Sustancia	VdW (%)	R-K (%)	S-R-K (%)	P-R (%)	V-P-T (%)
1)	47.28 (66.52)	10.51 (18.16)	10.83 (18.16)	4.59 (10.92)	6.25 (14.88)
2)	58.85 (80.40)	17.13 (37.50)	16.10 (32.26)	7.73 (17.41)	9.13 (23.04)
3)	63.66 (87.90)	18.61 (30.05)	16.17 (23.81)	6.23 (10.14)	8.28 (14.71)
4)	70.02 (93.88)	25.07 (37.80)	21.80 (29.37)	8.26 (15.00)	10.27 (17.23)
5)	74.33 (98.46)	27.50 (37.38)	23.02 (28.80)	9.25 (14.56)	7.11 (12.62)
6)	79.01 (104.88)	29.04 (41.36)	23.66 (32.41)	10.64 (17.78)	8.62 (15.23)
7)	81.13 (106.19)	31.29 (54.43)	25.35 (35.55)	11.45 (21.17)	9.92 (18.48)
8)	85.84 (109.99)	32.79 (47.02)	26.36 (38.94)	13.35 (23.57)	11.00 (20.53)
9)	48.90 (61.68)	10.73 (17.84)	10.88 (17.70)	5.03 (10.59)	6.64 (13.79)
10)	50.85 (70.45)	12.05 (27.61)	12.03 (26.39)	5.76 (14.02)	8.05 (20.71)
11)	110.95 (138.80)	53.40 (89.91)	47.18 (59.59)	31.12 (42.47)	17.16 (27.69)

Como se puede apreciar en la figura 1 y en la tabla 3, las desviaciones de la ecuación de VdW son mucho mayores que las obtenidas con las otras ecuaciones para todas las sustancias, lo cual era de esperarse ya que la ecuación de VdW es la más simple de todas.

Las cinco E.E.C. presentan un comportamiento “paralelo” entre ellas, en el cual se observa el incremento en la desviación relativa a medida que aumenta la temperatura hasta llegar a las cercanías del punto crítico, región en la cual el comportamiento se invierte. El comportamiento “paralelo” también se puede palpar al observar una tendencia a incrementar la desviación relativa del volumen específico del líquido a medida que el factor acéntrico de las sustancias consideradas crece.

En el caso de una sustancia polar como el agua, para la cual las ecuaciones de R-K, S-R-K y P-R no fueron desarrolladas, la ecuación de V-P-T es superior a las demás, especialmente en las cercanías del punto crítico (figura 11).

Mirando todos estos resultados, parece claro que el desarrollo de las ecuaciones de R-K y S-R-K representó un salto cualitativo relativamente grande cuando se las compara con la ecuación de VdW, pero esas ecuaciones producen resultados prácticamente equivalentes entre sí cuando del volumen específico del líquido saturado de sustancias livianas se trata. Por su parte, la ecuación de P-R representa también una mejora cualitativa importante con respecto a las anteriores ya que reduce los promedios de las desviaciones relativas hasta aproximadamente la mitad de las logradas con las ecuaciones R-K y S-R-K.

Todas las ecuaciones analizadas presentan un máximo en la desviación relativa del volumen específico del líquido saturado en las cercanías del punto crítico y un aumento en la desviación relativa a medida que aumenta el factor acéntrico. Los mejores resultados se obtienen con la ecuación de P-R para sustancias con factor acéntrico menor que 0.2 y con la ecuación V-P-T para sustancias con factor acéntrico mayor.

Aunque la ecuación de V-P-T produce desviaciones levemente menores que la ecuación de P-R para sustancias con factor acéntrico mayor que 0.2 (al menos dentro del grupo de sustancias analizadas en este trabajo), la introducción de un nuevo parámetro para cada sustancia (Z_c) y el aumento de la complejidad de cálculo (representado en las ecuaciones 4 a 7) en la ecuación V-P-T no mejora los resultados de una manera tan apreciable como era de esperarse (comparada con la ecuación P-R que toma un valor constante de Z_c para todas las sustancias), esto es especialmente notable para una sustancia como el agua para la cual la ecuación de P-R sólo es superada ampliamente en las cercanías del punto crítico.

De todo esto se puede llegar a la conclusión que, entre las E.E.C analizadas, la ecuación de P-R presenta el mejor compromiso entre complejidad de cálculo (e información requerida) y la bondad de sus resultados.

3. CORRECCIONES AL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LÍQUIDOS.

En este capítulo se presenta la ecuación de corrección para el cálculo del volumen específico de líquidos propuesta por Peneloux y otros (1982), la cual es una de las ecuaciones de mayor aceptación (Reid y otros, 1987). Adicionalmente se muestran los resultados producidos por la ecuación de Peneloux cuando se aplica a las sustancias seleccionadas en este trabajo y finalmente, se propone una nueva ecuación generalizada de corrección del volumen de líquidos.

3.1 LA CORRECCIÓN DE PENELOUX.

La corrección externa a la ecuación SRK para el cálculo de volúmenes específicos de líquidos propuesta por Peneloux y otros es:

$$V_{corr} = V_{SRK} - C_{PEN} \quad (23)$$

en la cual C_{PEN} es una constante específica para cada sustancia (muchas veces llamada translación del volumen) que se intentó generalizar mediante

$$C_{PEN} = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{P_c} \quad (24)$$

y el factor de compresibilidad de Rackett se puede calcular como :

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (25)$$

La utilización de las ecuaciones 23 a 25 produce una mejoría gradual a medida que se consideran hidrocarburos más pesados pero sus resultados globales no son mejores que los que se obtienen con la ecuación PR como se puede ver en las figuras 12 a 15.

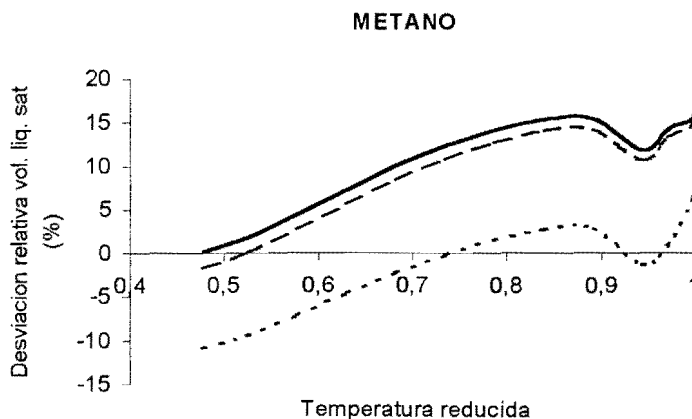


Figura 12. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el metano. (—) SRK; (---) Peneloux; (.....) PR.

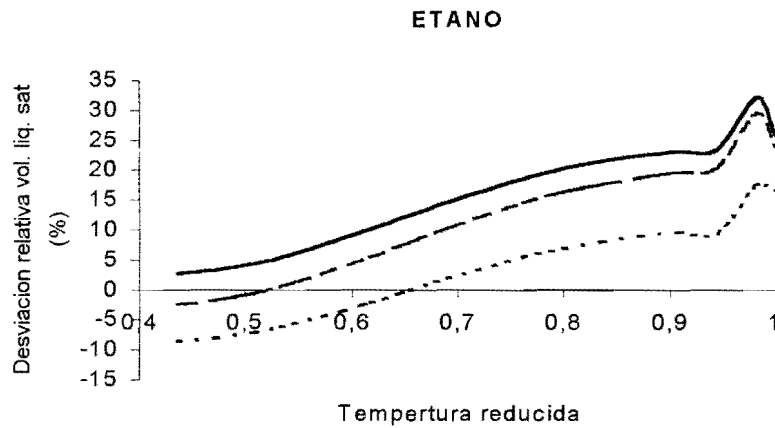


Figura 13. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado para el etano :
(—) SRK; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

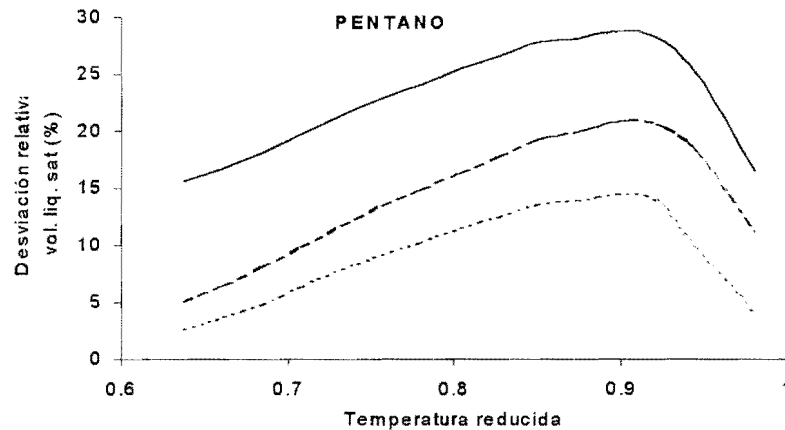


Figura 14. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado para el pentano :
(—) SRK; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

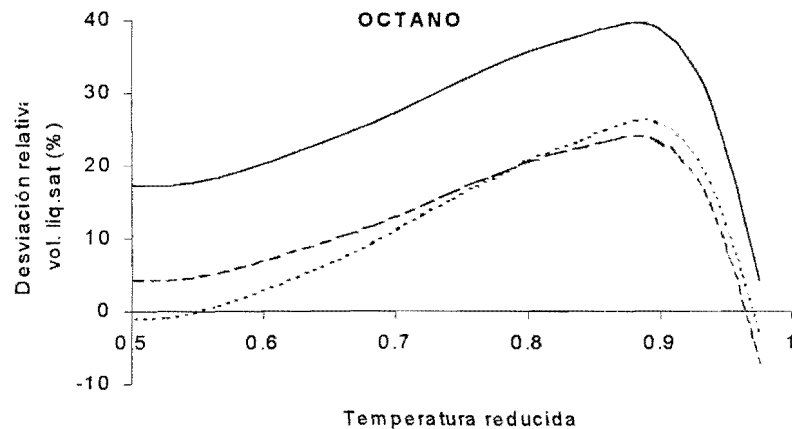


Figura 15. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado para el octano :
(—) SRK; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

Se puede apreciar que una corrección constante como la de la ecuación 24 no tiene en cuenta que la desviación relativa en el volumen específico de líquidos obtenido con la ecuación SRK es función de la temperatura. Para el caso de los hidrocarburos considerados en este trabajo, el método de Peneloux pierde su utilidad para temperaturas reducidas mayores que 0.65 a partir de la cual produce desviaciones relativas mayores al 5% como se puede apreciar en la tabla 4.

Tabla 4 Intervalo de temperatura en el cual la ecuación de Peneloux y otros. produce desviaciones relativas mayores que 5%.

Sustancia	T_r
1- Metano	0.619-1.000
2- Etano	0.610-1.000
3- Propano	0.641-1.000
4- Butano	0.635-1.000
5- Pentano	0.636-1.000
6- Hexano	0.579-0.978
7- Heptano	0.651-1.000
8- Octano	0.630-0.960

Posteriormente, Monnery y otros. (1998), publicaron un estudio del cálculo del volumen específico de líquido y propusieron una ecuación de corrección para la ecuación PR del tipo campana de Gauss:

$$V_{corr} = V_{PR} + C \quad (26)$$

$$C = C_1 + \frac{C_4}{\sqrt{2\pi}C_2} \exp \left[-0.5 \left(\frac{T_r - C_3}{C_2} \right)^2 \right] \quad (27)$$

Con C_4 escogido como un grado de libertad ($C_4 = 1 \text{ m}^3/\text{kmol}$) y las constantes C_1 a C_3 son particulares para cada sustancia.

Aunque en el trabajo de Monnery y otros. se presenta un promedio de desviación global de sólo 0.7% cuando se utiliza la ecuación 27, esta ecuación no predice correctamente el volumen específico en el punto crítico y el hecho de requerir tres nuevas constantes para cada sustancia representa un compromiso poco satisfactorio entre exactitud en los resultados e información requerida.

3.2 LA NUEVA ECUACIÓN DE CORRECCIÓN.

En el capítulo 2 se mostró que, en forma global y para las sustancias analizadas, la ecuación PR produce mejores resultados en el cálculo del volumen específico de líquidos saturados que ecuaciones más simples como SRK y RK y que es competitiva y muchas veces superior a la ecuación más compleja de Valderrama-Patel-Teja. Adicionalmente, Zabaloy y Vera (1998) mostraron que, en este aspecto, la ecuación PR es superior a la ecuación modificada de Carnahan-Starling (Vera y Prausnitz, 1972; Stryjek y Vera, 1986). Estos resultados permiten seleccionar a la ecuación PR como base para el desarrollo de la nueva ecuación de corrección.

Las sustancias seleccionadas para el desarrollo de una nueva ecuación generalizada de corrección del volumen específico de líquidos son los hidrocarburos normales del metano al octano).

Con el objetivo de ganar simplicidad y observando la tendencia de las desviaciones obtenidas con la ecuación PR, en este trabajo se propone que el volumen específico de líquidos se calcule con la ecuación 26 pero en lugar de intentar modelar la magnitud de la corrección con una función de la temperatura del tipo campana de Gauss (Ec. 27), se propone que la magnitud de la corrección se ajuste a una función parabólica de la temperatura:

$$C = C_1 + C_2(T_r - C_3)^2 \quad (28)$$

De tal manera que C_3 se puede entender como el valor de temperatura reducida en el cual se requiere la máxima corrección y C_1 como la magnitud de esa corrección máxima.

El valor de C_3 se obtuvo entonces, como el promedio de la temperatura reducida al cual se presenta la desviación máxima de la ecuación PR original, resultando $C_3 = 0.89$.

Por otra parte, en el punto en el cual la ecuación de PR no necesita corrección se cumple que

$$\frac{C_1}{C_2} = -(T_{r(\%desv=0)} - 0.89)^2 \quad (29)$$

y este punto se puede calcular como una función polinómica del factor acéntrico (figura 16) En este caso, una función que reproduce bien los datos es (con un ajuste de 0.991):

$$\frac{C_1}{C_2} = 110.07\omega^4 - 83.807\omega^3 + 18.926\omega^2 - 1.6348\omega - 0.0066 \quad (30)$$

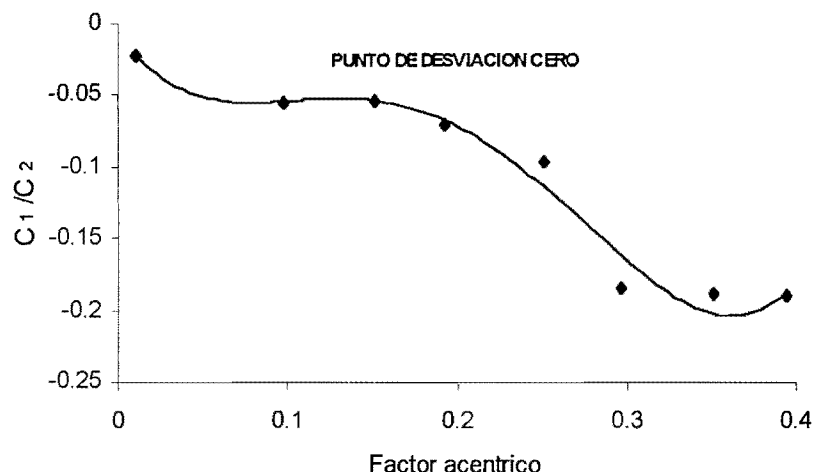


Figura 16. Variación de la relación C_1/C_2 con el factor acéntrico.

La constante C_2 queda entonces como un grado de libertad que se fijó de tal manera que minimizara el promedio del valor absoluto de las desviaciones relativas del volumen específico del líquido saturado de todas las sustancias consideradas, con lo que resultó:

$$C_2 = 2.013645 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg} \quad (31)$$

En consecuencia, la nueva ecuación para el cálculo del volumen específico de hidrocarburos líquidos es:

$$V_{corr} = V_{PR} + \left(\frac{C_1}{C_2} \right) C_2 + C_2 (T_r - C_3)^2 \quad (32)$$

En la tabla 5 se puede comparar los promedios del valor absoluto de las desviaciones relativas obtenidos con las ecuaciones SRK y PR y las correcciones de Peneloux y la ecuación 32. allí se puede ver que la utilización de la ecuación 32 reduce el promedio de desviación global del 8.94% (obtenido con la ecuación PR) al 3.82% y que produce la menor desviación para todos los hidrocarburos considerados.

En las figuras 17 a 24 (y en la tabla 5) se nota que la ecuación 32 mejora significativamente la predicción del volumen específico de líquido saturado, manteniendo una desviación relativa promedio menor al 4% para casi todos los hidrocarburos considerados. El único caso diferente es el heptano, (Fig. 23) para el cual la ecuación 32 produce un porcentaje de desviación promedio algo mayor (8.4%).

Las figuras 17 a 24 muestran que la ecuación 32 se puede utilizar para $Tr > 0.6$ con buenos resultados y que los valores obtenidos en la cercanía del punto crítico están en gran medida determinados por la exactitud de la ecuación PR.

Tabla 5. Desviaciones relativas promedio^(a) y máxima^(b) en el cálculo del volumen específico del líquido saturado.

Sustancia	Intervalo de T_r	SRK (%)	Peneloux (%)	PR (%)	Ec. 32 (%)
1- Metano	0.478-0.997	10.83 (18.16)	9.72 (17.48)	4.59 (10.92)	2.00 (9.21)
2- Etano	0.436-0.982	16.09 (32.27)	12.66 (29.51)	7.73 (17.40)	3.44 (14.88)
3- Propano	0.495-0.984	16.17 (23.79)	10.84 (18.83)	6.23 (10.15)	3.18 (6.44)
4- Butano	0.627-0.993	21.80 (29.30)	14.86 (23.19)	8.26 (15.02)	3.68 (8.96)
5- Pentano	0.638-0.981	23.02 (28.80)	14.28 (20.89)	9.26 (14.57)	2.39 (3.92)
6- Hexano	0.525-0.985	23.65 (32.42)	12.64 (22.82)	10.65 (17.80)	3.39 (5.49)
7- Heptano	0.545-0.987	25.32 (35.55)	12.26 (27.28)	11.48 (21.85)	8.40 (12.18)
8- Octano	0.488-0.976	26.39 (38.94)	12.01 (25.99)	13.58 (23.56)	4.04 (7.41)
Promedio global ^(c)		20.41	12.42	8.94	3.82

a) $\% \text{ desv} = |(V_{\text{ecuación}} - V_{\text{base datos}})| * 100 / V_{\text{base datos}}$

b) Los valores entre paréntesis son de porcentaje máximo de desviación

c) De las desviaciones relativas promedio de todas las sustancias

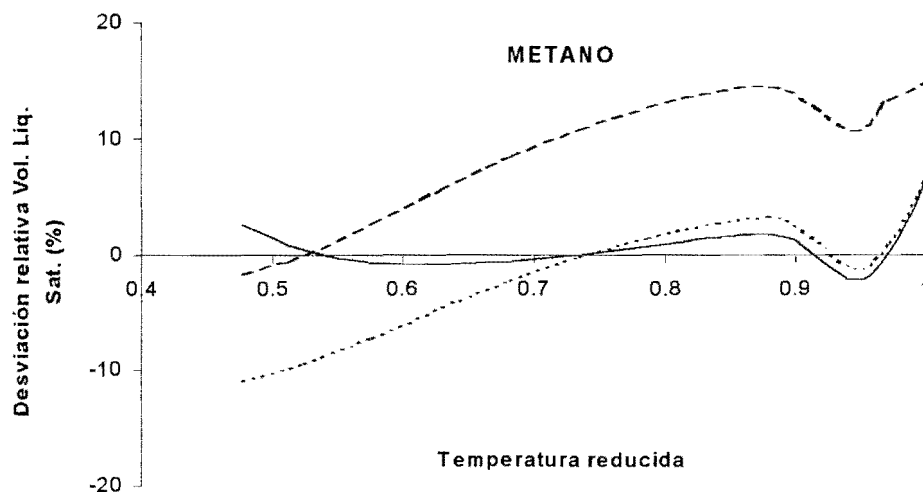


Figura 17. comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y Ec.32 para el metano: (____) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

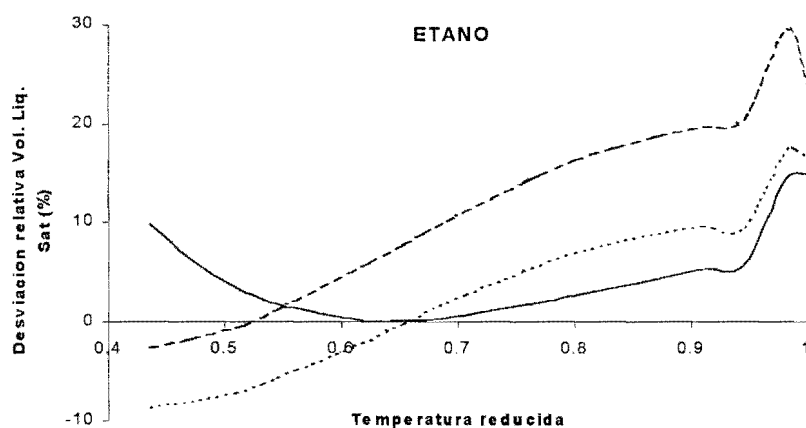


Figura 18. comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y Ec.32 para el etano: (—) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

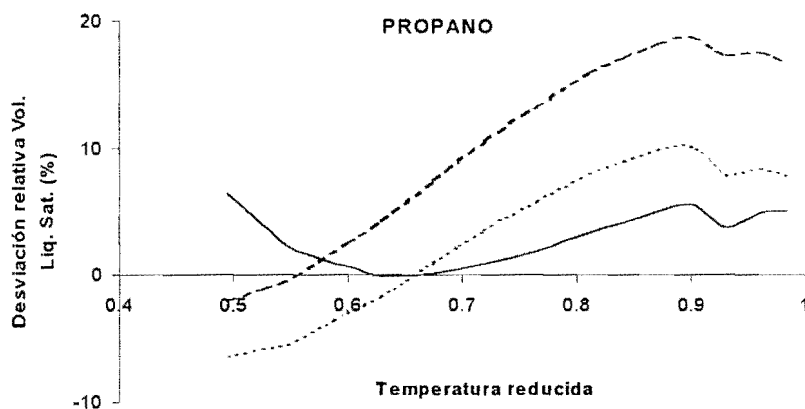


Figura 19. comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y Ec.32 para el propano: (—) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

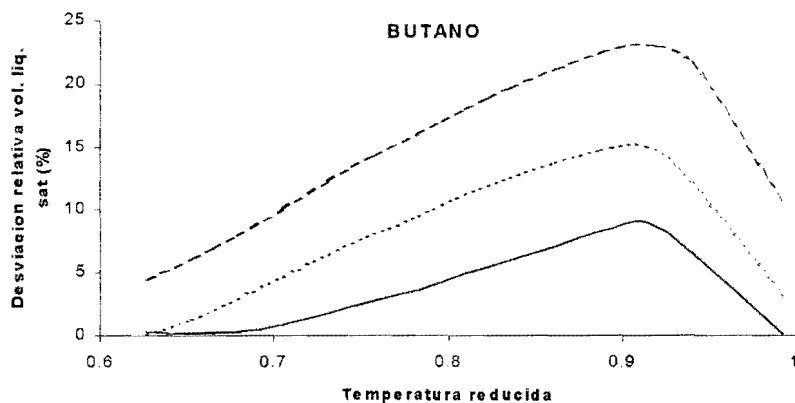


Figura 20. comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y Ec.32 para el butano: (—) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

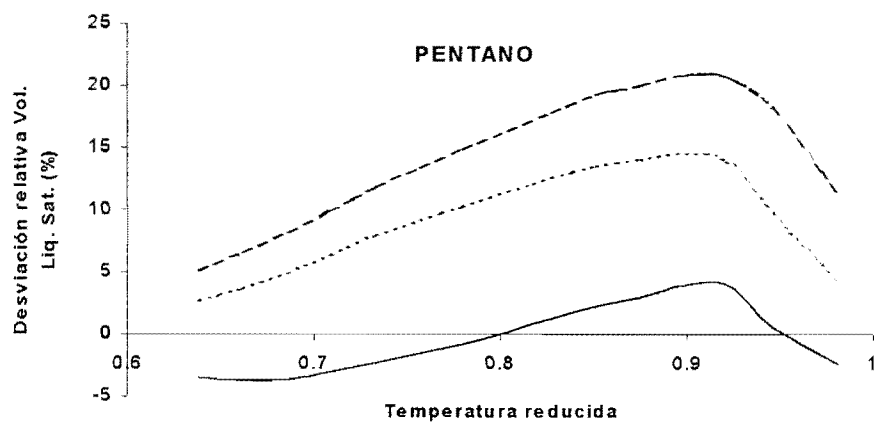


Figura 21. comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y Ec.32 para el pentano: (___) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

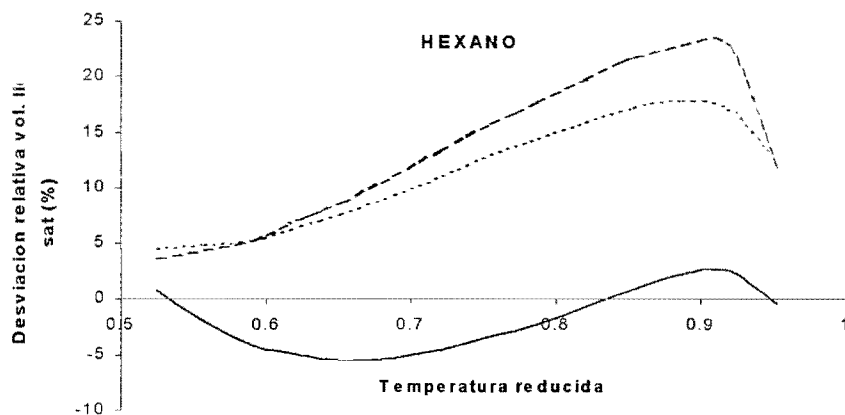


Figura 22. comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y Ec.32 para el hexano: (___) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

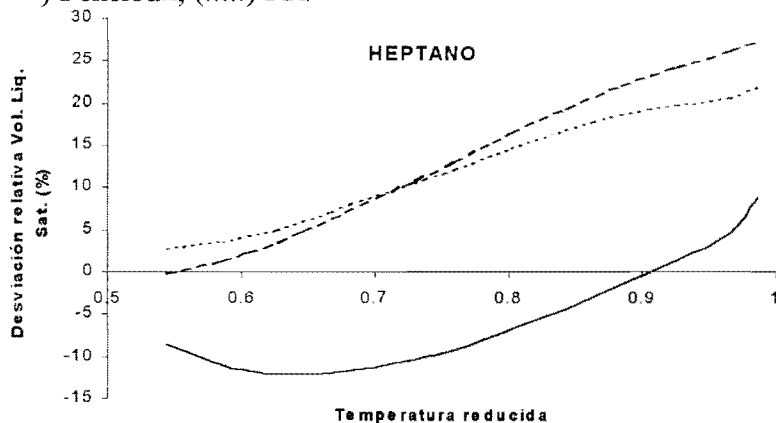


Figura 23. comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y Ec.32 para el heptano: (___) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

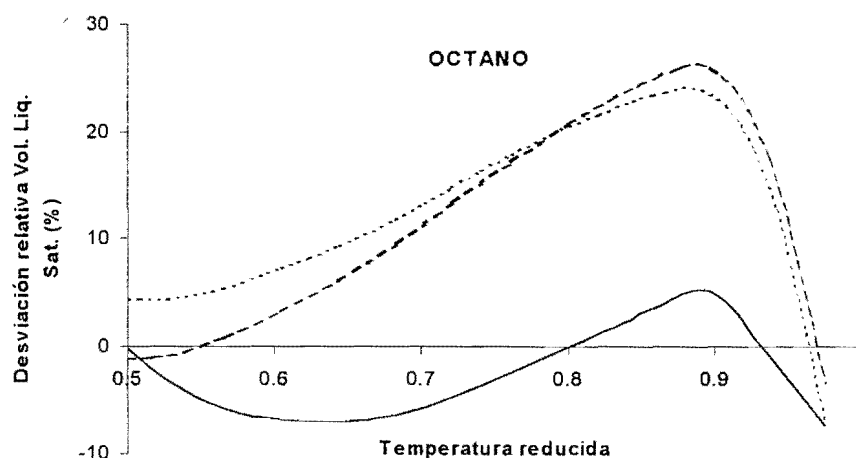


Figura 24. comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y Ec.32 para el octano: (—) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

3.3. APLICACIÓN A LÍQUIDOS SUB-ENFRIADOS Y A OTRAS SUSTANCIAS

Para verificar la posible aplicación de la ecuación de corrección propuesta en este trabajo (Ec. 32) a líquidos por debajo de su punto de saturación, se calcularon los volúmenes específicos de hidrocarburos a baja temperatura y a presión atmosférica. Las figuras 25 a 28 muestran las desviaciones relativas obtenidas para el etano, propano, butano y octano. Como se puede observar, la ecuación 32 funciona bien (con desviaciones menores que 5%) en un amplio intervalo de temperaturas y sólo comienza a producir desviaciones relativas mayores que la ecuación PR a temperaturas muy bajas. La tabla 6 muestra la temperatura reducida por debajo de la cual la ecuación 32 comienza a fallar.

Tabla 6. Valores de temperatura reducida por debajo de los cuales la Ec. 32 produce desviaciones relativas mayores que la ecuación PR.

Sustancia	Tr
Metano	0.48
Etano	0.46
Propano	0.47
Butano	0.49
Pentano	0.46
Hexano	0.47
Heptano	0.49
Octano	0.44

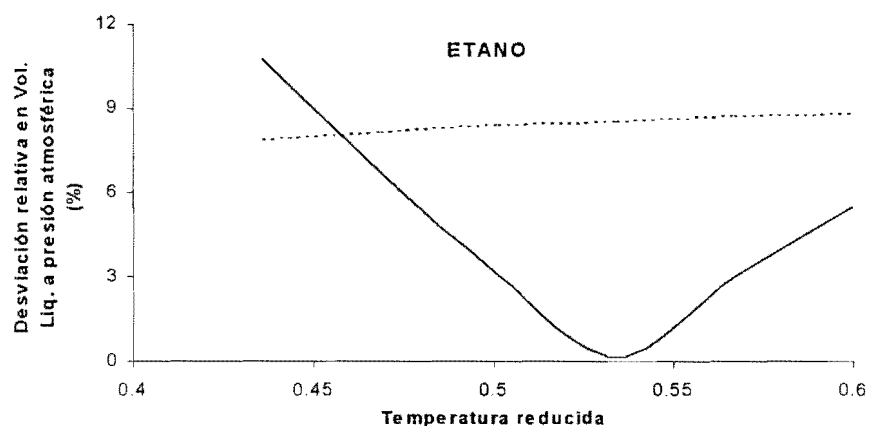


Figura 25. Desviación relativa en el volumen específico del etano a presión atmosférica calculada con : (____) EC. 32 y (.....) PR.

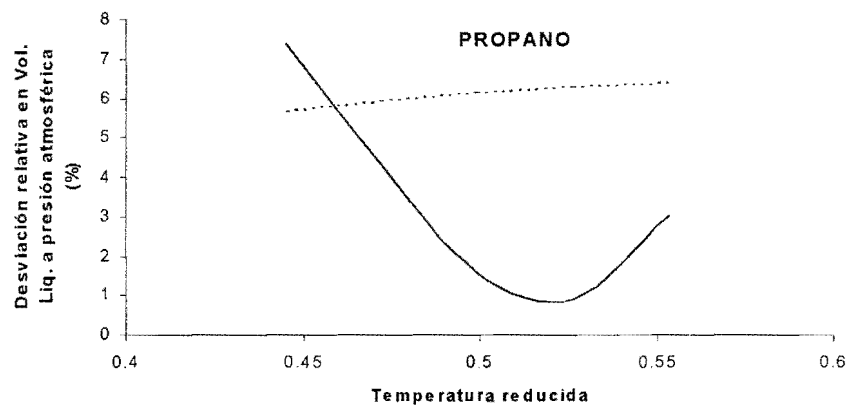


Figura 26. Desviación relativa en el volumen específico del propano a presión atmosférica calculada con : (____) EC. 32 y (.....) PR.

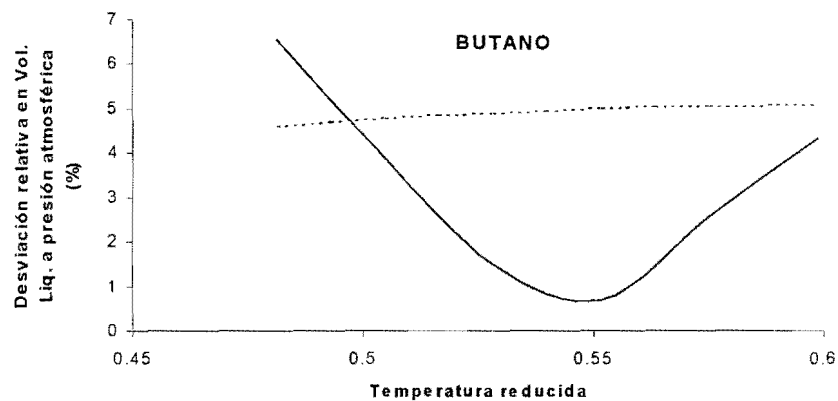


Figura 27. Desviación relativa en el volumen específico del butano a presión atmosférica calculada con : (____) EC. 32 y (.....) PR.

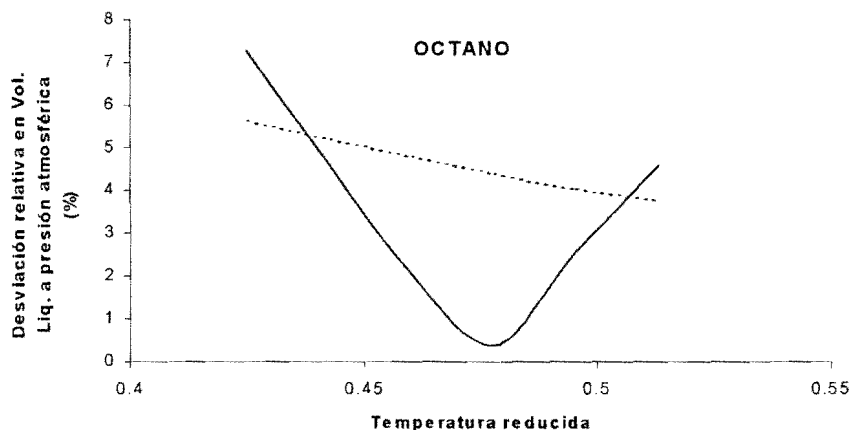


Figura 28. Desviación relativa en el volumen específico del octano a presión atmosférica calculada con : (____) EC. 32 y (.....) PR.

Adicionalmente, se analizaron las desviaciones obtenidas en el cálculo del volumen específico del agua, nitrógeno y oxígeno en fase líquida saturada. Para estas sustancias se tomó como base de datos las propiedades presentadas en Perry (1994) y se realizó un procedimiento de cálculo igual que para los hidrocarburos.

El resultado de aplicar la ecuación 32 para el cálculo del volumen específico de esas sustancias se puede ver en la tabla 7 y en las figuras 29 a 31, en los cuales se aprecia que su utilización sigue produciendo desviaciones promedio menores que las otras ecuaciones.

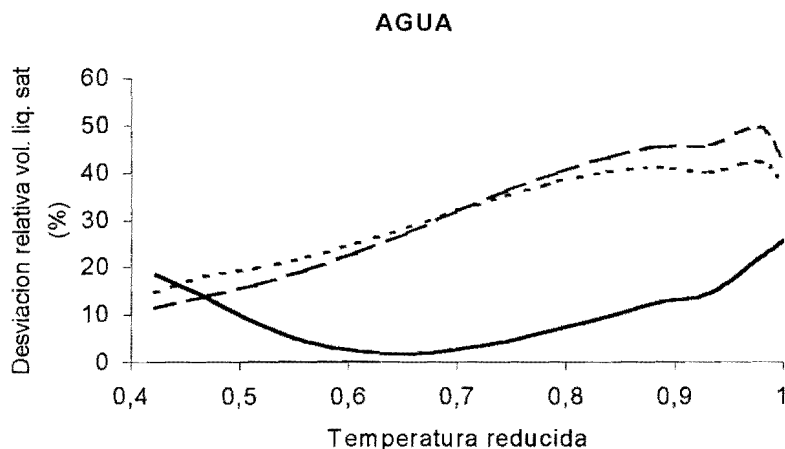


Figura 29. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC.32 para el agua: (____) EC. 32; (- - -) Peneloux; (.....) PR.

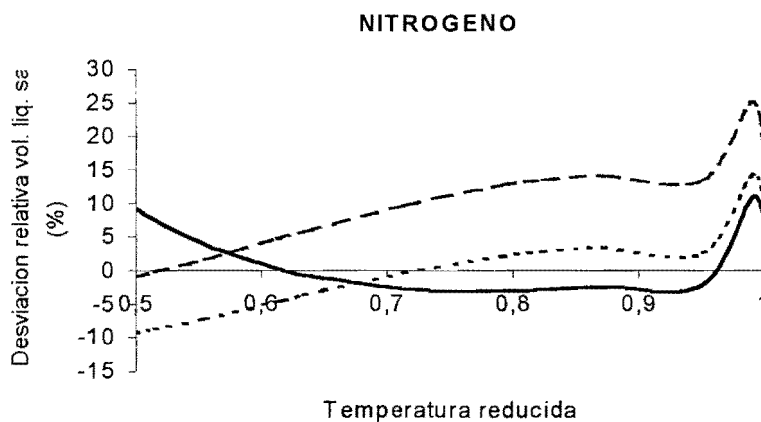


Figura 30. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC.32 para el nitrógeno: (___) EC. 32; (---) Peneloux; (.....) PR.

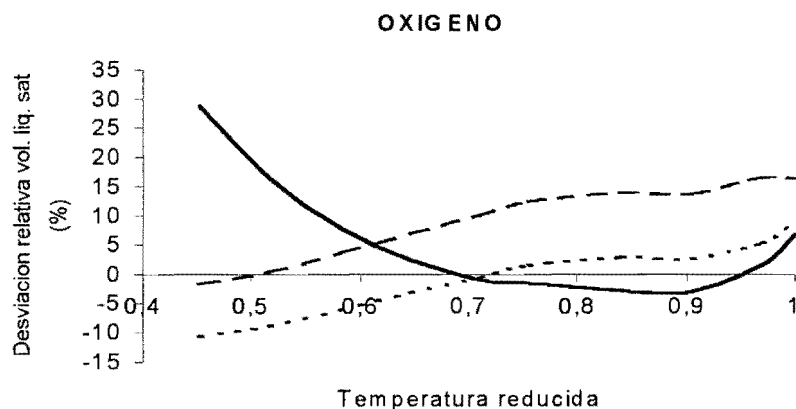


Figura 31. Comparación entre las ecuaciones PR, Peneloux y EC.32 para el oxígeno: (___) EC. 32; (---) Peneloux; (.....) PR.

Tabla 7. Intervalo de temperatura analizado y porcentajes de desviación promedio y máxima en el cálculo del volumen específico de líquido saturado.

Sustancia	Intervalo de T_r	SRK (%)	Peneloux (%)	PR (%)	Ec. 32 (%)
Agua	0.422-1.000	47.11 (59.59)	31.90 (49.66)	31.14 (32.47)	10.63 (25.78)
Nitrógeno	0.500-1.000	12.03 (26.39)	9.95 (24.95)	5.75 (14.02)	4.45 (10.79)
Oxígeno	0.615-1.000	13.25 (17.72)	11.66 (16.51)	3.85 (8.53)	3.00 (6.71)

La predicción para el agua se mejora significativamente para temperaturas reducidas entre 0.45 y 1.0, pero desafortunadamente la desviación relativa se mantiene todavía levemente superior al 10%. para temperaturas reducidas mayores que 0.85 (aunque es siempre inferior al obtenido con las otras ecuaciones).

Para el nitrógeno, la mejora obtenida con la ecuación 32 con respecto a la ecuación PR es leve y su utilización cambia el signo de la desviación relativa.

Por último, para el oxígeno, la aplicación de la ecuación 32 produce mejoría de resultados para $Tr > 0.6$ pero para temperaturas reducidas menores a ese valor, la ecuación PR es mejor.

4. CONCLUSIONES

El calculo del volumen específico de líquidos con las cinco E.E.C. consideradas en este trabajo muestra que las ecuaciones presentan un incremento en la desviación relativa a medida que aumenta la temperatura hasta llegar a las cercanías del punto crítico, región en la cual el comportamiento se invierte, representando un perfil de tendencia parabólica.

Todas las E.E.C presentan un incremento en la desviación relativa del volumen específico a medida que el factor acéntrico de las sustancias consideradas crece.

En el caso de una sustancia polar como el agua, la ecuación de V-P-T es superior a las demás, especialmente en las cercanías del punto crítico.

Las ecuaciones de R-K y S-R-K producen resultados del volumen específico del líquido saturado de sustancias livianas prácticamente equivalentes entre sí.

La ecuación de P-R reduce los promedios de las desviaciones relativas hasta aproximadamente la mitad de las logradas con las ecuaciones R-K y S-R-K.

Los mejores resultados se obtienen con la ecuación de P-R para sustancias con factor acéntrico menor que 0.2 y con la ecuación V-P-T para sustancias con factor acéntrico mayor.

Aunque la ecuación de V-P-T produce desviaciones levemente menores que la ecuación de P-R para sustancias con factor acéntrico mayor que 0.2, el aumento de la complejidad de calculo en la ecuación V-P-T no mejora los resultados de una manera apreciable.

La ecuación de P-R presenta el mejor compromiso entre complejidad de cálculo (e información requerida) y la bondad de sus resultados.

La utilización de la ecuación de Peneloux produce una mejoría gradual a medida que se consideran hidrocarburos más pesados pero sus resultados globales no son mejores que los que se obtienen con la ecuación PR.

Una corrección constante como la ecuación de Peneloux no tiene en cuenta que la desviación relativa en el volumen específico de líquidos es función de la temperatura. Para el caso de los hidrocarburos considerados en este trabajo, el método de Peneloux pierde su utilidad para temperaturas reducidas mayores que 0.65.

La ecuación de corrección propuesta en este trabajo, mejora significativamente la predicción del volumen específico de líquido saturado, manteniendo una desviación relativa promedio menor al 4% para casi todos los hidrocarburos y produce la menor desviación para todos los hidrocarburos considerados.

La ecuación de corrección propuesta funciona bien (con desviaciones menores que 5%) en un amplio intervalo de temperaturas y sólo comienza a producir desviaciones relativas apreciablemente para los líquidos comprimidos a temperaturas muy bajas.

La predicción para el volumen específico del agua se mejora significativamente con la nueva ecuación propuesta para temperaturas reducidas entre 0.45 y 1.0.

Para el nitrógeno y el oxígeno, la mejora obtenida con la ecuación 32 con respecto a la ecuación PR es leve.

La nueva ecuación produce desviaciones relativas menores que la ecuación de Peneloux para todas las sustancias consideradas aquí y no requiere parámetros adicionales particulares para cada sustancia. Por otra parte, la utilización de la nueva ecuación se puede extender a otras sustancias, como en el caso del agua para el que la desviación obtenida con la ecuación propuesta es significativamente inferior.

La bondad de los resultados que se puedan obtener de la aplicación de la nueva ecuación de corrección a otras sustancias o de su aplicación para líquidos comprimidos estará, por supuesto, ligada al desempeño de la ecuación PR para esos casos.

5. REFERENCIAS

- Cambell, H. D. Modified Redlich-Kwong Equation of State for Saturated Vapour-Liquid Equilibrium. *Chem. Eng. Sci.*, 8, 38, 1983
- Hankinson, R. W. y G. H. Thomsom. A New Correlation for Saturated Liquid Densities of Liquids and Their Mixtures. *AICHE J.* 25, 653. 1979.
- Hoyos, Bibian. Cálculo del Volumen Específico de Líquidos Puros con Ecuaciones de Estado Cúbicas. *Dyna*. Vol, 67, No. 129, pp 88-92, 2000.
- Mathias, P. M., T. Naheiri, y E. M. Oh, A Density Correction for the Peng-Robinson Equation of State. *Fluid Phase Eq.*, 47, 77-87, 1989.
- Monnery, W. D., W. Y. Svrcek, y M. A. Satyro. Gaussian-Like Volume Shifts for the Peng-Robinson Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1663-1672, 1998.
- Monton, J. B., A. V. Orchilles, y M. I. Vázquez., Un Programa Basic para la Obtención de Todas las Raíces de un Polinomio. *Ingeniería Química.*, 18, No 211, 159-163, 1986.
- Patel, N. C. y A. S. Teja, A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, 37, 463-473, 1982.
- Peneloux, A., E. Rauzy., y R. Freze., A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Eq.*, 8, 7-27, 1982.
- Peng, D. Y., y D. B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64, 1976.
- Perry, R. H. y C. H. Chilton., *Manual del Ingeniero Químico*. 3ª Ed. En español. McGraw-Hill 1994.
- Proust, P. y J. H. Vera, PRSV: The Stryjek-Vera Modification of the Peng-Robinson Equation of State. Parameters for Other Pure Compounds of Industrial Interest. *Can. J. Chem. Eng.* 67, 170-173, 1989.
- Reid, R.C. ; Prausnitz, J. M y Polling, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4th edition. McGraw-Hill Book Company. Singapore. 1987.

- Soave, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. Chem. Eng. Sci., 27, 1197-1203, 1972.
- Soave, G., Direct Calculation of Pure-Compound Vapour Pressures Through Cubic Equations of State. Fluid Phase Eq., 31, 203-207, 1986.
- Sonntag, R. E. y G. J. Van Wylen, Introduction to Thermodynamics Classical and Statistical. 3rd Ed. John Wiley and Sons. 1991.
- Spencer, C.F. y R. P. Danner, Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. Journal of Chem. Eng. Data., 17,236, 1972.
- Starling, K. E. Fluid Thermodynamics Properties for Light Petroleum Systems. Gulf Publishing Company. 1973.
- Stryek, R. y J. H. Vera, PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. Can. J. Chem. Eng. 64, 323-333, 1986.
- Stryek, R. y J. H. Vera, PRSV- An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures. Can. J. Chem. Eng. 64, 333-340, 1986.
- Valderrama, J. O. y L. A. Cisternas, On the Choice of a Third (and Fourth) Generalizing Parameter for Equations of State. Chem. Eng. Sci., 42, No 12, 2957-2961,1987.
- Valderrama, J. O. A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Non-Polar Fluids and Their Mixtures. Journal Chem. Eng. Of Japan. 23, 87-91, 1990.
- Valderrama, J. O. Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte I. Ingeniería Química. Vol. 23, No 270. 1991.
- Valderrama, J. O. y H. A. De la Puente, Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte III. Ingeniería Química. Vol. 23, No 272. 1991.
- Valderrama, J. O. y H. A. De la Puente, Predicción de las Propiedades Energéticas Entalpía y Entropía de Fluidos Utilizando Ecuaciones de Estado. Energia, sep-oct. 115-119, 1992.
- Valderrama, J. O. y A. Rojas, Propiedades Termodinámicas de Refrigerantes Utilizando Ecuaciones de Estado. Montajes e Instalaciones., Julio-agosto, 105-109, 1992.

- Valderrama, J. O., A. Rojas, y H. A. De la puente, Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte II. Ingeniería Química. Vol. 23, No 271. 1991.
- Vera, J.H. y J. M. Prausnitz, Generalized Van der Waals Theory For Dense Fluids. Chem. Eng. J. 3, 1-13, 1972.
- Watson, P.; M. Cascella; D. May; S. Salerno; D. Tassios. Prediction of Vapor Pressures and Saturated Molar Volumes with a Simple Equation of State. Fluid Phase Eq. **27**, 35-52, 1986.
- Zabaloy, M. S. y E. A. Brignole, Special Algebraic Properties of Two-Parameter Equations of State. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1598-1612, 1998.
- Zabaloy, M. S. y J. H. Vera, Cubic Equation of State for Pure Compound Vapor pressures from the Triple Point to the Critical Point. Ind. Eng. Chem. Res., 35, 829-836, 1996.
- Zabaloy, M. S. y J. H. Vera, The Peng-Robinson Sequel. An Analysis of the Particulars of the Second and Third Generations. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1591-1597, 1998.
- Zhao, E. y S. Saha, Applications of Complex Domain in Vapor-Liquid Equilibrium Calculations Using a Cubic Equation of State. Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1625-1633, 1998.